Zur Kenntnis der β-Äthyl-crotonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hermann Gienus

aus Rostock.

Berlin
Buch- u. Kunstdruckerei Rob. Schumacher
Petersburger Platz 3
1928.

Zur Kenntnis der β - Äthyl-crotonsäure.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hermann Gienus

aus Rostock.

Berlin

Buch- u. Kunstdruckerei Rob. Schumacher

Petersburger Platz 3

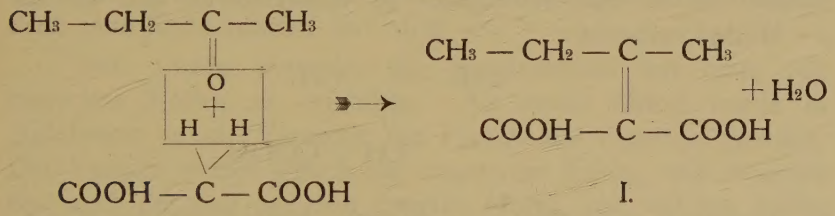
1928.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

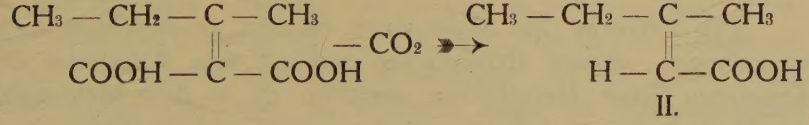
Referent: Prof. Dr. Stoermer.

Die Arbeiten von Auwers[1]) und seinen Schülern hatten gezeigt, daß man durch Kondensation von Aldehyden und Malonsäure glatt zu α, β - ungesättigten Säuren gelangen kann. Als Kondensationsmittel war trockenes Pyridin verwandt worden. Dieses Verfahren, das mit verschiedenen Aldehyden durchgeführt worden war, ergab stets gute Ausbeuten, so daß der Gedanke nahe lag, es auf die mit den Aldehyden isomeren Ketone zu übertragen.

Bisher war eine Übertragung des Verfahrens von Auwers auf die Ketone noch nicht durchgeführt worden. Als Ausgangsmaterial wurde das technisch leicht zugängliche Methyl - äthyl - keton, $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$, gewählt, welches mit Malonsäure nach dem Reaktionsschema



zu β - Butyliden-malonsäure (I) kondensiert werden sollte. Aus dieser Säure sollte dann durch Kohlensäure-abspaltung die β - Äthyl-crotonsäure (II) hergestellt werden.



Die Versuche, mit Hilfe von Pyridin als Kondensationsmittel das Keton und die Malonsäure zu kondensieren, schlugen stets fehl. Es war gleichgültig, ob das Gemisch der Komponenten mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur kürzere oder längere Zeit sich selbst überlassen oder ob es kürzere oder längere Zeit erhitzt wurde. Eine Kondensation trat in keinem Fall ein.

[1]) A. 432, 46. ff. (1923).

Auch eine Abänderung der Mengenverhältnisse, sei es, daß die Menge des Kondensationsmittels erhöht wurde oder sei es, daß man die Mengen der Komponenten veränderte, brachte keinen Erfolg. Bei allen Versuchsreihen wurden die Ausgangsmaterialien zurückerhalten oder man erhielt an Stelle der Malonsäure durch Kohlensäure-abspaltung Essigsäure. So ließ sich also die Methode von Auwers auf Methyläthylketon nicht übertragen.

Es wurde versucht an Stelle des Pyridins ein anderes Kondensationsmittel zu verwenden. Da eine Wasserabspaltung bewirkt werden mußte, so sollten Eisessig oder Essigsäureanhydrid verwandt werden.

Mit Eisessig als Kondensationsmittel sind schon von Komnenos[2]) Versuche angestellt worden. Die Kondensationen, die mit Malonsäure und Aceton, dem niederen Homologen des Methyläthyl-ketons durchgeführt wurden, verliefen jedoch erfolglos. Aus diesem Grunde wurden Versuche mit Methyl-äthylketon nicht mehr unternommen.

Auch Essigsäureanhydrid war schon als Kondensationsmittel angewandt worden. Massot[3]) war es gelungen mit Hilfe dieses Mittels Aceton und Malonsäure zu kondensieren und so zur β-Methylcrotonsäure

$$CH_3 - C - CH_3$$
$$\|$$
$$CH - COOH$$

(β-Dimethyl-akrylsäure) zu gelangen. Methyl-äthyl-keton verhält sich anders als Aceton. Es war auf keinerlei Weise möglich, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid eine Kondensation mit Malonsäure zu erreichen.

Die Versuche, mit Malonsäure zu dem gewünschten Ziele zu gelangen, wurden abgebrochen und mit dem Äthylester der genannten Säure fortzuführen versucht, da in dem Malonester die Methylenwasserstoffatome ja bedeutend reaktionsfähiger sind als in der freien Säure.

Auch Malonester war schon verschiedentlich mit Aceton kondensiert worden, wobei als Kondensationsmittel Natriumäthylat und Essigsäureanhydrid in Verbindung mit Zinkchlorid gedient hatten.

---

[2]) A. 218, 168. (1883). [3]) B. 27, 1225. (1894).

Mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel hat Stobbe[4]) gearbeitet. Aceton und Malonester kondensieren sich zwar unter dem Einfluß dieses Mittels, aber das entstandene Reaktionsprodukt ist nicht einheitlicher Natur. Es stellt Säuren dar, die hexazyklischen Bau besitzen. Nach dieser Untersuchung war es kaum zu erwarten, daß Methyläthylketon und Malonester in dem gewünschten Sinne reagieren würden. Die Versuche zeigten denn auch, daß sich Methyläthylketon und Malonester nicht einmal unter Bildung zyklischer Verbindungen, sondern überhaupt nicht kondensierten. Sowohl bei gewöhnlicher als auch bei der Temperatur des Wasserbades erhält man die Ausgangsstoffe zurück.*)

Als zweites Kondensationsmittel kam Essigsäureanhydrid-Chlorzink in Frage. Mit diesem Mittel hatte sowohl Meyenberg[5]) als auch Scheiber[6]) Aceton und Malonester kondensieren können. Das Kondensationsprodukt aber war in geringen Ausbeuten erhalten worden, nämlich von Meyenberg in 22% -iger, von Scheiber in 38% -iger Ausbeute. Man konnte hoffen, daß auch Malonester und Methyläthylketon durch dieses Mittel, wenn auch nur in geringem Maße, kondensiert wurden. Das Ergebnis des Versuchs entsprach jedoch nicht den gehegten Erwartungen, denn eine Kondensation trat nicht ein.

Nun wurde versucht, die Kondensation mit Hilfe von basischen Stoffen zu erreichen. Als erstes Mittel wurde in Anlehnung an die Versuche mit Pyridin das Piperidin gewählt. Der Versuch verlief jedoch mit negativem Erfolg, und dasselbe war auch der Fall bei dem zweiten Mittel, als welches Anilin in Verbindung mit Chlorzink gewählt wurde.

Die Versuche mit Malonester zeigen, daß auch in dieser Verbindung die Methylenwasserstoffe nicht beweglich genug sind, um sich mit dem Karbonyl des Ketons zu kondensieren, wenn man nicht die Ursache für das Nichtgelingen der Kondensation in einer Reaktionsträgheit des Karbonyles suchen will. Denn auch Aceton gibt, wie die Literatur zeigt, bei Kondensationsversuchen nur geringe Ausbeuten.

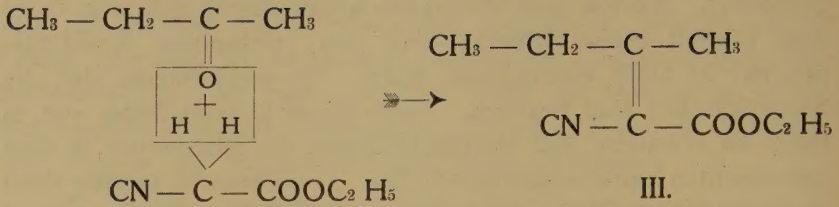
Nach dem Abbrechen der Versuche mit Malonester wurde die Kondensationsfähigkeit des Ketons mit Cyanessigester, $CN — CH_2 — COOC_2H_5$, verfolgt. In der ersten Phase der Reaktion sollte der α - Cyan - β - äthyl - crotonsäureester (III) entstehen.

---

[4]) B. 34, 1955. (1901). [5]) B. 28, 786. (1895). [6]) Scheiber und Meisel, B. 48, 248 (1915).

*) Auch Stobbe hat bisweilen die Ausgangsmaterialien zurückerhalten (s. B. 34, 1957).

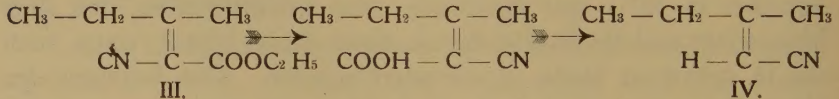
Dieser sollte



III.

in der zweiten Phase durch Verseifung der Karbäthoxyl- und der Nitrilgruppe in die β - Butyliden - malonsäure (I) übergehen, aus welcher dann durch CO_2-Abspaltung β - Äthylcrotonsäure (II) entstehen sollte.

Mit Cyanessigester ist das Methyl - äthylketon schon mehrfach kondensiert worden. Gardner[7]) hat Natriumäthylat als Kondensationsmittel benutzt, dabei allerdings nicht den α - Cyan- β - äthylcrotonsäureester (III) erhalten, sondern das Nitril der β - Athylcrotonsäure (IV), indem eine Verseifung der Karboxyl-



III. IV.

gruppe und CO_2-abspaltung eintritt. Die Kondensation verläuft aber auch leicht in einem andern Sinne, indem sich cyklische Körper bilden. Die Nacharbeitung des Versuchs von Gardner ergab dasselbe Bild. Da die Versuchsbedingungen, die zu dem Nitril führen, nicht leicht inne zu halten sind, so sind die Ausbeuten an dem Nitril schlecht. Daher kam für eine Herstellung der β - Äthyl-crotonsäure in großem Maße dieses Verfahren nicht in Betracht, und es wurde versucht, ein besseres zu finden.

Als zweites Kondensationsmittel kam das Gemisch aus Anilin und Zinkchlorid in Frage. Mit diesem Mittel hatte Scheiber[8]) Cyanessigsäure-ester sowohl mit Aceton als auch mit Methyläthylketon kondensiert. Die Ausbeuten am Kondensationsprodukt waren aber außerordentlich gering, so daß es kaum zu erwarten war, auf diesem Wege größere Mengen an β - Äthylcrotonsäure zu erhalten. Ein mit diesem Mittel durchgeführter Versuch ergab denn auch ein negatives Resultat.

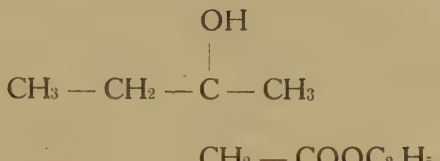
Als letztes Mittel wurde Essigsäureanhydrid angewandt. Da aber mit diesem Mittel starke Verharzungen eintraten, die ein Arbeiten außerordentlich erschwerten, so wurden die Versuche abgebrochen.

---

[7]) Gardner und Haworth, Soc. 95, 1955. (C. 1910. I. 343). [8]) Scheiber und Meisel, B. 48, 254, 257 und 259. (1915).

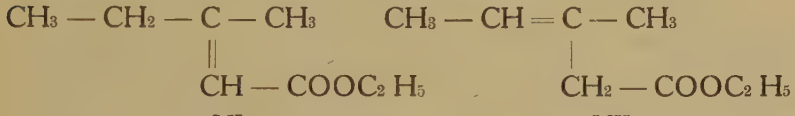
Nun wurde versucht, die β-Äthylcrotonsäure auf anderem Wege darzustellen, und zwar wurde die Kondensationsmethode von Reformatzky angewandt. Nach dieser läßt man einen Halogenfettsäure-ester auf das Keton einwirken und erhält einen Oxyester, der durch Wasserabspaltung in einen Ungesättigten Ester übergeht.

Aus Methyläthylketon und Chlor- oder Bromessigester mußte der β-Oxy — β-methyl — n-valeriansäure-ester (V)



V.

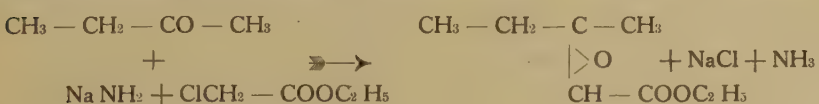
entstehen. Bei der Wasserabspaltung konnten dann aber zwei Ungesättigte Ester entstehen, der eine mit



VI. VII.

der Doppelbindung in α, β-Stellung, β-Äthylcrotonsäureester (VI), und der andere mit der Doppelbindung in β, γ-Stellung, β-Äthyliden-buttersäureester (VII). Um die Reaktion in der gewünschten α, β-Richtung zu leiten, wurde nicht ein Metall als Kondensationsmittel gewählt, wie es gewöhnlich bei der Synthese von Reformatzky der Fall ist, sondern es wurde das schon von Claisen[9]) angewandte Natriumamid genommen.

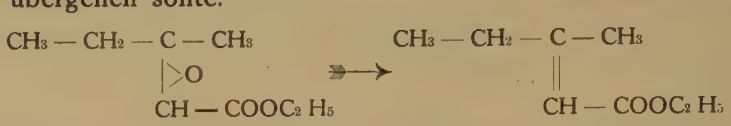
Bei der Kondensation mit Natriumamid, mit welchem Claisen sowohl Aceton und Chloressigester als auch Methyläthylketon und denselben Ester kondensiert hat, entsteht nun nicht ein Oxyester, sondern es entsteht ein Ester, welcher das Sauerstoffatom in Äthylenoxyd-form gebunden enthält. Die Reaktion vollzieht sich in folgender Weise:



VIII.

[9]) B. 38. 702 ff. (1905).

Es entsteht dabei der Äthyl-methyl-glycidsäureester (VIII), welcher durch Abspaltung des Sauerstoffatoms in β - Äthyl-crotonsäureester übergehen sollte.



Die ersten Versuche, die mit Natriumamid als Kondensationsmittel angestellt wurden, ergaben Chloressigester zurück. Die Ursache hierfür ist in der Beschaffenheit des $NaNH_2$ zu suchen. Als frisch hergestelltes Natriumamid verwandt wurde, trat die Kondensation sofort ein, wohingegen bei den ersten Versuchen ein Natriumamid verwandt war, welches schon längere Zeit nicht gebraucht worden war. Die Ausbeuten an Rohglycidester betragen 50—55%. Beim Reinigen des rohen Esters tritt, wie auch schon Neustädter[10]) fand, ein großer Substanzverlust ein, so daß sich die Ausbeute an Reinglycidester nicht über 40% steigern läßt.

Hinzuweisen ist hier noch auf folgende Beobachtung, die bei einem Versuch gemacht wurde. Trotzdem sich viel Ammoniak entwickelte und trotzdem sich abgespaltenes Chlor nachweisen ließ, wurde ein Öl erhalten, welches denselben Siedepunkt (143—144°) hatte wie Chloressigester. Möglich ist, daß in diesem Öl ein Gemisch von Chloressigester und Glykokollester vorliegt, denn auch der Glykokollester siedet in demselben Temperaturbereich (Sdp_{748}: 148—149°). Die Umsetzung hätte sich dann nach folgender Gleichung vollzogen:

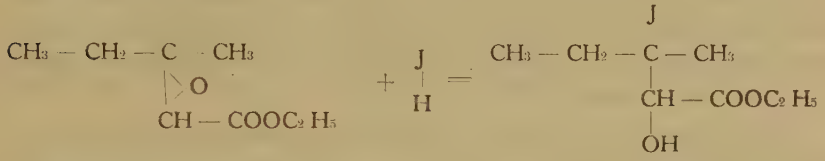
$$Cl - CH_2 - COOC_2H_5 + NaNH_2 = NH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 + NaCl$$

Die Reaktion wurde aber, da sie nicht im Rahmen der Arbeit lag, nicht näher untersucht.

Da die Reaktion von Chloressigester und Methyläthylketon von der Güte des Natriumamids abhängig ist, so wurde nach einem Kondensationsmittel gesucht, welches bequemer anzuwenden war. Dieses Mittel wurde in dem metallischen Natrium gefunden. Die Kondensationsversuche wurden teils mit, teils ohne Verdünnungsmittel durchgeführt und zeigen, daß die besten Ausbeuten bei der Anwendung eines Verdünnungsmittels erhalten werden. Die Ausbeuten betragen 60—65% an Rohglycidester und 45—50% an Reinglycidester, sind also höher als bei der Verwendung von $NaNH_2$.

[10]) M. 27, 889. (1906)

Der Glycidester sollte durch Herausnahme seines Sauerstoffatoms in β - Äthyl-crotonsäure-ester übergehen. Als erstes Reduktionsmittel wurde Eisessig-Jodkali verwandt, mit welchem Bodforss[11]) das Benzoyl - m - nitrophenyl - oxidoäthan[12]) reduziert hat. Bei den Reduktionsversuchen wird jedoch ein Körper erhalten, welcher sich als halogenhaltig erwies. Dasselbe Ergebnis wurde erzielt, als mit Jodwasserstoff nach der Methode von Darzens[13]) gearbeitet wurde. Darzens gelang es, mit Jodwasserstoff den Dimethylglycidsäure-äthylester zu Dimethylakrylsäureester zu reduzieren. Der Äthyl-methyl-glycidsäure-ester verhält sich anders. Er gibt sowohl mit gasförmigem als auch mit wässerigem Jodwasserstoff nur Körper, welche halogenhaltig sind. Die Reaktion, welche sich nach der Gleichung



vollzogen hat, ist auch schon von Erlenmeyer[14]) und Claisen[15]) beobachtet worden. Erlenmeyer fand, daß die β - Phenylglycidsäure in trockenem Äther Salzsäuregas addiert und in Phenyl - β - chlor - milchsäure übergeht, und Claisen hat beobachtet, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phenyl-glycidsäureester die Äthylenoxydbindung gesprengt wird. Anzuführen ist ferner eine Beobachtung von Neustädter[16]), welche zeigt, daß auch andere Molekeln als Halogenwasserstoff addiert werden. Neustädter fand, daß bei der Abspaltung von CO_2 aus Äthyl-methyl-glycidsäure eine Dioxysäure entsteht, die durch Wasseraufnahme entstanden ist.

So war der Weg, durch Reduktion des Glycidsäureesters zum Ziele zu gelangen, nicht zu beschreiten, und es blieb nur derjenige über den Oxyester V.

Der β - Oxy - β - methyl - n - valeriansäure - ester (V), der durch Wasserabspaltung in β - Äthylcrotonsäureester übergeführt werden sollte, wurde nach der Methode von Reformatzky herzustellen versucht. Methyl - äthylketon und Chloressigester

---

[11]) B. 49, 2801. (1916). [12]) Formel: $C_6H_5 \cdot CO - CH - CH - C_6H_4NO_2$ (O-Brücke). [13]) C. r. 150, 1243. (C. 1910. II. 146).

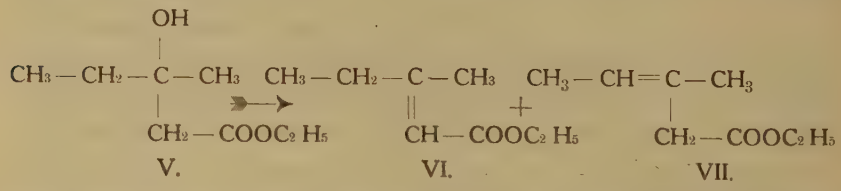
[14]) Erlenmeyer, A. 271, 150. (1892). [15]) Claisen und Gärtner, B, 38. 706. (1905). [16]) M. 27, 895. (1906).

sollten durch Zink kondensiert werden. Während Aceton sich noch kondensieren läßt, tritt beim Methyl-äthyl-keton keine Reaktion mehr ein, auch dann nicht, als Quecksilberbromid, $HgBr_2$, als Katalysator zugesetzt wurde. Es zeigt sich auch hier wieder, daß die Ketogruppe im Methyl-äthyl-keton wenig beweglich ist.

Als die Versuche, welche auf die Gewinnung des Oxymethyl-valeriansäure-esters hinzielten, schon in Angriff genommen waren, erschien eine Arbeit von Kon[17]), welcher diesen Ester durch Kondensation von Bromessigester und Methyl-äthylketon erhalten hat. Während Chloressigester sich nicht kondensieren läßt, gelingt die Reaktion mit dem Bromessigester, wobei entweder Magnesium, welches Kon angewandt hat, oder Zink als Metall verwandt wird. Mit Zink sind die Ausbeuten besser als mit Magnesium. Die besten Ausbeuten werden erzielt, wenn Methyl-äthylketon im Überschuß durch Zink kondensiert wird; sie betragen in diesem Falle 75—80%.

Da aber ein Arbeiten mit Bromessigester infolge des hohen Materialpreises reichlich kostspielig wird, so wurden Versuche angestellt, die Bromverbindung durch die Chlorverbindung zu ersetzen. Mit Zink trat keine Kondensation ein, auch nicht mit Magnesium. Wohl aber kondensiert sich Chloressigester mit Methyl-äthyl-keton, wenn gleichzeitig mit dem Magnesium etwas Jod hinzugefügt wird. Das Jod wurde später durch Quecksilberbromid ersetzt, von dem eine Spur genügte, um die Reaktion einzuleiten. Die Ausbeuten, welche nach dieser Arbeitsweise erhalten werden, betragen 80—90%, sind also gegenüber dem früheren Verfahren verbessert.

Der so erhaltene Oxyester (V), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, verändert sich aber beim Stehen an der Luft. Er siedet zwischen 192° und 196°, ist aber nicht unzersetzt destillierbar. Beim Destillieren tritt Wasserabspaltung ein, welche in zwei Richtungen verläuft.



Man erhält einen Ester, welcher bei 167—171° siedet und den β-Äthyliden-buttersäure-ester (VII) darstellt, und einen Ester,

[17]) Kon und Linstead, Soc. 127, 616. (C. 1925. I. 2685).

welcher den Siedepunkt 174—178° besitzt und den β-Äthylcrotonsäure-ester (VI) enthält. Dieser Ester soll nach Fichter[18]) bei 176° sieden. Über den Ester VII ist ein Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck nicht bekannt. Kon und Linstead fanden, daß er bei 24 mm Druck den Siedepunkt 62° besitzt, während der isomere α, β-ungesättigte Ester unter demselben Druck bei 67° siedet.

Aus dem Oxyester V sollte durch Wasserabspaltung der ungesättigte Ester VI hergestellt werden. Da aber der Oxyester schon beim Destillieren in zwei Richtungen Wasser abspaltet, so war vorauszusehen, daß die Bedingungen, die Wasserabspaltung in der gewünschten Richtung zu leiten, sehr schwer zu treffen sein würden.

Als Mittel zur Wasserabspaltung wurden die verschiedensten Körper verwandt, entweder allein oder im Gemisch mit andern Stoffen. Über die angewandten Mittel gibt folgende Tabelle Auskunft.

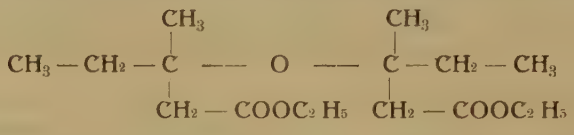
	Angewandtes Mittel	Zeitdauer des Erhitzens	Siedepunkt des erhaltenen Esters
1)	Essigsäureanhydrid	1 Stunde	191°—211°
	Essigsäureanhydrid	2 Stunden	185°—211°
	Essigsäureanhydrid	4 Stunden	170°—213°
2)	Essigsäureanhydrid + Natriumacetat	bis 3 Stunden	195°—205°
3)	Essigsäureanhydrid + Chlorzink	1 ½ Stunden	166°—170°
	Essigsäureanhydrid + Chlorzink	3 Stunden	166°—168°
4)	Acetylchlorid	3 Stunden	170°—210°
5)	Acetylchlorid + Chinolin	2 Stunden	168°—175°
6)	Kaliumbisulfat	1 ½ Stunden	168°—172°
7)	Phosphorpentoxyd	2 Stunden	166°—172°
8)	β-Naphthalinsulfonsäure	bis 2 Stunden	166°—168°

Die Tabelle zeigt, daß beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein oder mit Acetylchlorid nicht eine Erniedrigung des Siedepunktes eintritt, wie es bei der Bildung von ungesättigtem Ester

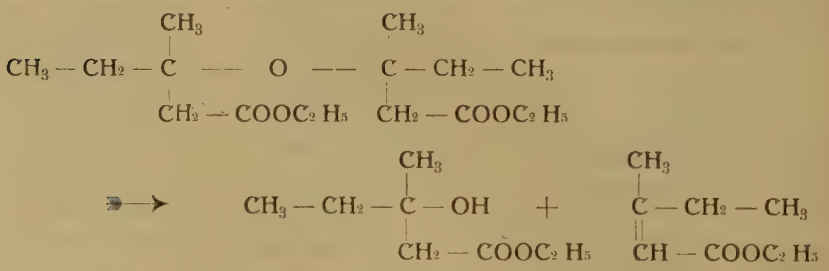
[18]) Fichter und Gisiger, B. 42, 4709. (1909).

der Fall sein müßte, sondern eine Erhöhung. Wahrscheinlich findet keine Wasserabspaltung, sondern eine Acetylierung des Oxyesters statt.

Auch beim Erhitzen des Oxyesters mit β-Naphthalinsulfonsäure, welche zuerst von Grün[19]) als wasserabspaltendes Mittel benutzt worden ist, werden hochsiedene Produkte gebildet, namentlich dann, wenn nicht frisch hergestellte Säure angewandt wurde. Die hochsiedenden Körper, welche unter 22 mm Druck von 100° bis 150° übergingen, verändern sich aber leicht, indem sie wieder in niedrig siedene (Sdp.$_{22}$: 80°—100°) übergehen, in welchen Oxyester vorliegt, denn beim Behandeln dieser Teile mit $KHSO_4$ resultieren ungesättigte Ester, welche unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 168°—171° besitzen. In den hochsiedenden Anteilen liegt wahrscheinlich ein Körper der Struktur



vor, entstanden aus zwei Molekeln Oxyester. Beim Destillieren tritt dann wieder eine Spaltung ein, welche in dem Sinne



verläuft.

Der erhaltene Ungesättigte Ester siedet zwischen 166° und 172°; der β-Äthyl-crotonsäure-ester besitzt nach Fichter[18]) den Siedepunkt 176°. Um zu entscheiden, ob der α, β-ungesättigte Ester VI oder das β, γ-Isomere VII vorliegt, wurde der erhaltene Ester ozonisiert. Lag die α, β-ungesättigte Verbindung vor, so mußten bei der Ozonisation Methyläthylketon und Glyoxylsäureäthylester als Spaltungsstücke erhalten werden.

[19]) Grün und Czerny, B, 59. 54. (1926).

An Stelle des letzten Esters konnte sich auch der Oxalsäure-monoäthylester bilden, indem die Aldehydgruppe einer Oxydation unterlag. War aber das β, γ-Isomere vorhanden, so mußten Acetaldehyd und Acetessigester entstehen.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH = C - CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 - CHO + CO - CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 - COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Ozonisation des Ungesättigten Esters erfolgt aber nur sehr schwer. Denn erst beim längeren Einleiten von Ozon wird ein Ozonid gebildet. Derartige schwer ozonisierbare Stoffe hat auch schon Scheiber[20]) in dem Isopropyliden-malonester und dem Isopropyliden-acetessigester in den Händen gehabt.

Das Ozonid gibt bei der Spaltung Stoffe, welche auf Fehlingsche Lösung sofort reduzierend einwirken. Da in diesen Stoffen Glyoxylsäure-ester vermutet wurde, so wurde das Spaltungsgemisch durch Kochen mit Natronlauge verseift. Die durch Oxydation gebildete Oxalsäure wurde in essigsaurer Lösung durch $CaCl_2$ gefällt und gravimetrisch bestimmt. Die Chloroformlösung, in welcher ozonisiert worden war, hinterließ beim fraktionierten Destillieren einen Körper, der in der Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht. In geringer Menge läßt sich ein zwischen 125° und 140° siedender Ester erhalten, welcher Fehlingsche Lösung reduziert und somit Glyoxylsäureester enthält, da der Glyoxylsäure-ester den Siedepunkt 130° besitzt. Auch ein Semikarbazon vom Smp. 230° wurde erhalten, in welchem nur das Semikarbazon des Glyoxylsäure-esters vorliegen kann, da dieses bei 228° schmilzt, während die Semikarbazone der andern Spaltungsstücke alle tiefer schmelzen. Beim Behandeln des Ozonisationsproduktes mit Phenylhydrazin entsteht ein in goldgelben Blättchen kristallisierender Körper, der bei 166 — 170° unter Zersetzung schmilzt. In diesem Körper liegt das Phenylhydrazid des Glyoxylsäure-phenylhydrazons

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NH - N \\ \qquad\qquad\quad || \\ \qquad\qquad CH - CO - NH - NH - C_6H_5 \end{array}$$

vor, welches noch nicht bekannt ist. Da der Körper aber nur in geringen Mengen erhalten wurde, so konnte von ihm keine Analyse gemacht werden.

[20]) B. 48, 248 und 254. (1915).

Die Ergebnisse zeigen, daß in der Tat der β - Äthylcrotonsäure - ester vorliegt, denn nur dieser kann Glyoxylsäure - ester liefern. Aber der ungesättigte Ester ist nicht rein, denn die Mengen, welche an Calciumoxalat und Glyoxylsäure-ester erhalten werden, entsprechen nicht der theoretisch möglichen Menge, sondern machen nur etwa 60% derselben aus. Es muß also noch ein anderer Körper in dem ungesättigten Ester vorhanden sein, was auch die Verseifung der ungesättigten Verbindung ergibt.

Die Verseifung gelingt am besten beim Behandeln des ungesättigten Esters mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte. Die Ausbeute beträgt dann 60—70%, während sie bei der Verseifung in der Wärme nicht so gut ist. In der Wärme treten leicht Spaltungserscheinungen ein.

Die erhaltene ungesättigte Säure siedet bei 202 — 205° Dieser Siedepunkt änderte sich auch beim mehrfachen Destillieren nicht. Die β - Äthylcrotonsäure siedet bei 207°, wie Fichter[21]) und Gardner[22]) gefunden haben. Fichter, und ebenso auch Kon, ist es gelungen, die Säure auch fest zu erhalten, während Gardner sie nur flüssig erhalten hat. Sie schmilzt bei 46°. Die Säure vom Sdp. 202—205° ließ sich beim Abkühlen durch Eis - Kochsalzmischung nicht fest erhalten. Die β - Äthyliden-buttersäure siedet niedriger als die β - Äthyl-crotonsäure. Kon und Linstead fanden für die Äthylidenbuttersäure Sdp_{23}: 116° und für die β - Äthyl-crotonsäure Sdp_{22}: 121—122°. Unter gewöhnlichem Druck soll die Äthyliden-buttersäure bei 199° sieden.

Eine ungesättigte Säure von denselben Eigenschaften (Sdp: 204 — 208°) erhält man auch, wenn der Oxyester in derselben Weise wie der ungesättigte Ester verseift und aus der erhaltenen Oxysäure mittels Essigsäureanhydrid Wasser abgespalten wird.

Da die erhaltene ungesättigte Säure auf keinerlei Weise in kristallisierter oder fester Form zu erhalten war, so konnte es möglich sein, daß in ihr ein Gemisch der beiden Isomeren vorhanden war. Es wurde daher versucht, ein Derivat herzustellen, welches den Charakter der vorliegenden Säure festlegte.

Dazu war besonders das Toluidid der Säure geeignet. Sowohl von der β - Äthyl - crotonsäure als auch von der β - Äthyliden-buttersäure ist von Kon und Linstead ein festes Toluidid erhalten worden. Das Toluidid der ersten Säure schmilzt

[21]) Fichter und Gisiger, B. 42, 4709. (1909).
[22]) Gardner und Haworth, Soc. 95, 1959. (C. 1910. I. 343).

bei 66 — 67°, dasjenige der zweiten Säure bei 84°. Bei der Einwirkung von Toluidin auf die ungesättigte Säure wird einmal ein Toluidid erhalten, welches bei 84° schmilzt. Sodann entsteht noch ein öliges Toluidid, welches infolge von Verunreinigungen, die sich bei der geringen Menge des vorhandenen Materials ohne große Verluste nicht entfernen ließen, nicht fest erhalten werden konnte. Die Analyse zeigt, daß auch hier ein Toluidid vorliegt, und zwar ist diese Verbindung das Toluidid der α, β - ungesättigten Säure. Das feste Toluidid ist dasjenige der β, γ - ungesättigten Säure, wie der Schmelzpunkt zeigt, der mit dem von Kon beobachteten übereinstimmt.

Es liegt also tatsächlich in der ungesättigten Säure ein Gemisch der beiden Isomeren vor. Dasselbe ist dann auch bei dem ungesättigten Ester der Fall.

Experimentelles.

1) Kondensation von Malonsäure und Methyl-äthyl-keton.

a) Pyridin als Kondensationsmittel.

10,4 gr ($^1/_{10}$ mol) Malonsäure werden in 10 gr Pyridin gelöst und dazu 7,2 gr ($^1/_{10}$ mol) Methyläthylketon gegeben. Das Gemisch wird zwei bis drei Stunden sich selbst überlassen und dann mit Schwefelsäure 1 : 1 versetzt, um das Pyridin zu binden. Die Abscheidung von festen Produkten, wie es bei den Versuchen von Auwers der Fall gewesen war, wird nicht beobachtet. Nach dem Zusatz der Schwefelsäure wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdampft. Sie hinterläßt nur Methyläthylketon und Malonsäure.

Das Gemisch wird bei weiteren Versuchen längere Zeit (bis zu mehreren Tagen) sich selbst überlassen. Eine Kondensation wird in keinem Fall beobachtet.

Bei weiteren Versuchen wird das Gemisch auf dem Wasserbade anfangs kurze Zeit, später mehrere (6 bis 8) Stunden erwärmt. Eine Reaktion trat auch hier nicht ein. Wird längere Zeit erhitzt, dann beobachtet man Gasentwicklung und statt Malonsäure wird Essigsäure gefunden.

Auch ein Überschuß an Methyläthylketon ergibt kein positives Resultat. Ebenso verhält sich ein Überschuß von Malonsäure mit und ohne Erhöhung der Pyridinmenge. Bei einigen Versuchen wurden 16 gr ($^2/_{10}$ mol) Pyridin auf 10,4 gr Malonsäure verwandt. Das Ergebnis war bei allen Versuchen dasselbe. Man erhielt Methyläthylketon und Malonsäure oder, wenn in der Wärme gearbeitet wurde, an deren Stelle auch Essigsäure.

b) Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel.

Ein Gemisch von 10,4 gr ($^1/_{10}$ mol) Malonsäure und 14,4 gr ($^2/_{10}$ mol) Methyl-äthyl-keton wird mit 10,2 gr ($^1/_{10}$ mol) Essigsäureanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Keton und die Essigsäure abdestilliert. Es hinterbleibt ein

geringer Rückstand, der beim Abkühlen fest wurde. Auf der Tonplatte abgepreßt, schmolz er bei 130°. Es lag also unveränderte Malonsäure vor.

Bei einem weiteren Versuch werden 15,3 gr Essigsäureanhydrid zugefügt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Ketons, der Essigsäure und ihres Anhydrides übrig bleibt, ist noch geringer als beim ersten Versuch. Auch dieser Rückstand wird wieder fest und schmilzt bei 120°, unveränderte unreine Malonsäure.

2) Kondensation von Malonester und Methyläthylketon

a) Natrium-äthylat als Kondensationsmittel.

4,6 gr ($^2/_{10}$ mol) Natrium werden in 100 ccm absoluten Alkohol gelöst und 32 gr ($^2/_{10}$ mol) Malonester und 14,4 gr ($^2/_{10}$ mol) Methyläthylketon hinzugefügt. Das ganze Gemisch läßt man einige Tage stehen. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung eines weißen Salzes. Dieses wird von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und in H_2O gelöst, wobei sich Öltröpfchen abscheiden, die durch Zusatz von Salzsäure noch vermehrt werden. Das Öl wird mit Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und das zurückgebliebene Öl destilliert. Es siedet bei mehrmaliger Destillation bei 197—198°, stellt also Malonester dar.

Ein zweiter Versuch wird bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Das weiße Salz bildet sich sofort, bei dessen Zerlegung wieder Malonester (Sdp: 196—197°) resultiert. Die Lösung, aus welcher das weiße Salz gewonnen war, wird destilliert. Sie geht teils bei 75-78° und teils bei 80-83° über. Die ersten Anteile enthalten Alkohol, die letzten besitzen den Geruch des angewandten Ketons. Bei mehrfacher Destillation gelingt es eine Fraktion von 82-83° zu erhalten, welches reines Methyläthylketon darstellt.

b) Essigsäureanhydrid — Chlorzink als Kondensationsmittel.

16 gr ($^1/_{10}$ mol) Malonester, 7,2 gr ($^1/_{10}$ mol) Methyläthylketon und 10,2 gr ($^1/_{10}$ mol) Essigsäureanhydrid werden miteinander vermischt und dazu 1,4 gr ($^1/_{100}$ mol) Chlorzink gegeben. Das ganze Gemisch wird 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Essigsäure und noch vorhandenes Essigsäureanhydrid abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung des gelösten Chlorzinks wird mehrfach mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert. Er geht bei 15 mm Druck bei 70—90° über und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 198—199°. Somit liegt Malonester vor.

c) Piperidin als Kondensationsmittel.

24 gr Malonester, 12 gr Methyläthylketon und 10 gr Piperidin werden vermischt und 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Piperidin durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfernt. Das zurückgebliebene Öl wird mit Äther aufgenommen und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 195—198°. Auch hier ist also Malonester erhalten.

d) Anilin — Chlorzink als Kondensationsmittel.

Man mischt 2,7 gr ($^1/_{50}$ mol) Chlorzink und 1,8 gr ($^1/_{50}$ mol) Anilin mit einander und fügt 16 gr ($^1/_{10}$ mol) Malonester und 14,4 gr ($^2/_{10}$ mol) Methyläthylketon hinzu. Dann wird 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die erhaltene Flüssigkeit wird von dem Chlorzink abfiltriert und mit Äther aufgenommen. Durch mehrfaches Waschen mit Salzsäure-haltigem Wasser entfernt man das Anilin. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben 12,5 gr rotgefärbtes Öl, welches im Vakuum unter 45 mm Druck bei 112—116° siedet. Das Öl wird mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach mehrstündigem Stehen war der Kolbeninhalt erstarrt. Das Salz erwies sich als das Kaliumsalz der Malonsäure.

3) Kondensation von Cyan-essigester mit dem Keton.

a) Natriumäthylat als Kondensationsmittel.

2,3 gr ($^1/_{10}$ mol) Natrium werden in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu 11,3 gr ($^1/_{10}$ mol) Cyanessigester gegeben. Nachdem sich die weiße Natriumverbindung des Cyanessigesters gebildet hat, gibt man unter guter Eiskühlung 7,2 gr ($^1/_{10}$ mol) Methyläthylketon hinzu und läßt dann noch einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird in wenig Wasser gelöst und mit stark verdünnter Salzsäure zerlegt. Die salzsaure Lösung wird ausgeäthert und der Äther verdunstet. Das zurückgebliebene rotbraune Öl siedet unter 30 mm Druck bei 150—170° unter CO_2-entwicklung. Das übergegangene Öl zeigt nach mehrfachem Destillieren den Siedepunkt 100—103° (unter 18 mm Druck). Die Ausbeute an Öl war sehr gering.

Der Versuch wurde mehrfach wiederholt, wobei der Erfolg derselbe war. Arbeitet man auf dem Wasserbade, so bildet sich das Öl nicht, sondern man erhält teilweise Cyanessigester zurück.

b) Anilin—Chlorzink als Kondensationsmittel.

Man mischt 1 gr Anilin und 1,5 gr Zinkchlorid mit einander und fügt zu dem erkalteten Anilin-Chlorzink ein Gemisch aus 6,5 gr Cyanessigester und 8,2 gr Methyläthylketon. Dann erhitzt man

vier Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen filtriert man von dem Anilin-Chlorzink ab und wäscht mehrfach mit Äther nach. Die ätherischen Filtrate werden zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein dunkler Ölrückstand, welcher mit alkoholischer Schwefelsäure verseift wurde. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Verseifung unterbrochen. Der Kolbeninhalt, der nach dem Erkalten durch ausgeschiedenes $(NH_4)_2SO_4$ fest geworden war, wird mit Äther ausgezogen, und die erhaltenen ätherischen Lösungen werden mit Soda geschüttelt. Nach dem Ausziehen mit Soda wird der Äther verdampft, wobei als Rückstand Cyanessigsäure-ester bleibt. Die Sodalösungen werden angesäuert und ebenfalls ausgezogen. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten nur etwas Essigsäure.

Eine Kondensation war also nicht eingetreten. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure wurde der vorhandene Cyanessigsäure-ester verseift unter Bildung von Essigsäure.

c) Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel.

10 gr Cyanessigester, 6,4 gr Methyläthylketon und 9,1 gr Essigsäureanhydrid werden zusammen 1 Stunde erhitzt. Dann werden Essigsäure und ihr Anhydrid bis 140° abdestilliert. Das zurückgebliebene rotgefärbte Öl wird im Vakuum destilliert, wobei der größte Teil verharzt. In ganz geringer Menge läßt sich eine Fraktion vom Siedepunkt 80 — 108° bei 23 mm Druck isolieren.

Der Versuch wurde wiederholt, wobei $2^1/_2$ Stunden erhitzt wurde. Die Verharzung ist eine noch größere, weshalb die Untersuchung aufgegeben wurde.

4) Kondensation von Chloressigester und Keton.

a) Natriumamid als Kondensationsmittel.

Man löst 14,4 gr ($^2/_{10}$ mol) Methyläthylketon und 25,5 gr ($^2/_{10}$ mol) Chloressigester in 100 ccm trockenem Äther auf und fügt allmählich 8 gr $NaNH_2$ hinzu. Dann erwärmt man zwei Tage im Wasserbad und gießt nach dem Erkalten die über dem gebildeten NaCl — Niederschlag stehende Flüssigkeit in Wasser. Das sich abscheidende Öl wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Äthers fraktioniert destilliert.

1. Fraktion Sdp: 70—130° 2. Fraktion Sdp: 130—145°

Höhere Fraktionen werden nicht erhalten, in denen sich der Glycidester (Sdp. 197—199°) befinden konnte. Aus der niedrig siedenden Fraktion läßt sich Methyläthylketon wieder gewinnen, aus der höher siedenden wird Chloressigester erhalten.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in Wasser aufgelöst und mit Äther ausgezogen. Auch hier wurden keine Fraktionen erhalten, die über 145° siedeten.

Die nächsten Versuche wurden mit einer noch nicht angebrochenen Packung $NaNH_2$, die aber schon längere Zeit gelagert hatte, unternommen. Es trat eine sehr starke NH_3 — Entwicklung auf, während sie bei den vorhergehenden Versuchen nur schwach gewesen war. Nachdem das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und mit Äther behandelt war, ließ sich in den wässerigen Lösungen das Chlor — Jon mit Hilfe von $AgNO_3$ nachweisen. Das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Öl siedete im Vakuum unter 30 mm Druck bei 58—59° und zeigte unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 143—144°. Trotz der NH_3 — Entwicklung und der Cl - Abspaltung wird kein über 145° siedender Körper beobachtet. Da sich aber das Gemisch von Methyläthylketon und Chloressigester in Äther bei der Zugabe von $NaNH_2$ stark erwärmte und zu sieden begann, so hat offenbar eine Reaktion stattgefunden. In dem erhaltenen Öle liegt vielleicht ein Gemisch von Chloressigester (Sdp. 144—145°) und Glykokollester (Sdp.: 148—149°) vor.

Für die nun folgenden Versuche wurde ein frisch hergestelltes Natriumamid verwandt. 7,2 gr Keton und 11,5 gr Chloressigester werden in 50 ccm trockenem Äther gelöst und allmählich 4,5 gr Natriumamid hinzugegeben. Die ätherische Lösung siedet unter NH_3 — Entwicklung, wobei sich ein anfangs weißer, später hellbraun werdender Körper (NaCl) ausscheidet. Nach mehrtägigem Stehen wird mit Eis zersetzt, der Äther abgehoben und die wässerige Lösung nochmals mit Äther ausgezogen. Das nach dem Trocknen der ätherischen Lösungen und nach dem Verdampfen des Äthers übrig bleibende Öl wird im Vakuum destilliert, wobei es unter 25 mm Druck bei 99 — 101° übergeht (Neustädter[23]) Sdp_{11}: 83—84°). Unter gewöhnlichem Druck siedet der Ester bei 198—200°. (Claisen[24]) Sdp: 197—199°, Sdp_{10}: 84—86°).

Der Versuch wird mehrfach wiederholt, wobei immer 21 gr Keton, 34,5 gr Chloressigester in 200 ccm Äther gelöst wurden und durch 13,5 gr Natriumamid kondensiert wurden.

Über die Ausbeuten gibt folgende Tabelle Aufschluß.

[23]) M. 27, 890. (1906).

[24]) B. 38, 707. (1905).

angew. Keton (in gr)	Rohester		Reinester	
	in gr	in %	in gr	in %
7,2	8	50,6	6	38
21	24,5	53,2	18	39,1
	25,5	55,3	19,5	42,3
	23	49,9	17	36,9
	24	52,1	18	39,1

b) Natrium als Kondensationsmittel.

Der erste Versuch wurde ohne Verdünnungsmittel durchgeführt. 7,2 gr Keton und 11,5 gr Chloressigester werden gemischt und 2,3 gr Natrium in kleinen Stücken durch den Rückflußkühler zugegeben. Das Natrium löst sich unter starker Erwärmung und Braunfärbung des Kolbeninhaltes auf. Nach dreitägigem Stehen wird mit Eis zersetzt und die wässerige Lösung mehrfach mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben 10 gr eines rotbraunen Öles, welches unter 20 mm Druck destilliert wurde.

1. Fraktion Sdp_{20}: bis 80° 2 gr 2. Fraktion Sdp_{20}: 80—105° 4 gr

Rückstand 4 gr

Die zweite Fraktion wird nochmals im Vakuum destilliert. Sie geht unter 20 mm Druck bei 90 — 100° über und zeigt unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 195 — 200°. Der Glycidester ist also gebildet worden.

Der Versuch wird mit denselben Mengenverhältnissen in 50 ccm Äther wiederholt. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Ausbeuten:

angew. Keton in gr	Rohester		Reinester	
	in gr	in %	in gr	in %
7.2	9,5	60,1	7	43,3
21	27,5	59,7	21	45,6
	29	62,9	23	49,9
	28	60,7	22	47,7
	28,5	61,8	22	47,7
	30	65,1	24	52,1

c) Kondensationen mit Zink.

12,5 gr ($^1/_{10}$ mol) Chloressigester werden mit 12 gr Methyläthyl-keton (benötigt nur 7,2 gr) und 6,3 gr Zink längere Zeit erhitzt. Eine Reaktion trat jedoch nicht ein. Dasselbe war auch der Fall, als dem Reaktionsgemisch 0,5 gr $HgBr_2$ zugesetzt wurden.

d) Kondensationen mit Magnesium.

6,3 gr Chloressigester werden mit 6 gr Keton (benötigt nur 3,6 gr) und 1,2 gr Magnesium erhitzt. Das Ergebnis ist das gleiche wie bei dem entsprechenden Zinkversuch. Eine Kondensation tritt nicht ein.

Ein zweiter Versuch wurde mit 12,2 gr Chloressigester und 7,2 gr Keton, die durch 20 gr Toluol verdünnt waren, in Gegenwart von 2,2 gr Magnesium unternommen. Als auch bei diesem Versuch keine Reaktion eintrat, wurde 1 gr Jod hinzugefügt, worauf sofort eine heftige Reaktion einsetzte. Nach Beendigung der Reaktion wurde die zähe Flüssigkeit mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und mit Äther ausgezogen. Die Lösungen wurden getrocknet und dann der Äther und das Toluol abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und ging zwischen 160° und 190° über, wobei Zersetzungen auftraten.

Das Jod wurde bei den späteren Versuchen durch Quecksilberbromid, $HgBr_2$, ersetzt, von dem anfangs 3,6 gr auf 122,5 gr Chloressigester, später aber nur 0,36 gr zugesetzt wurden. Der Zusatz entsprach anfangs 2% der zur Umwandlung in Bromessigester benötigten Menge $HgBr_2$, später nur noch 0,2%.

Am besten arbeitet man in folgender Weise: 58 gr Methyläthylketon, 100 gr Benzol und 19 gr Magnesium werden in einen Kolben getan und dann etwa 5 gr von den nötigen 100 gr Chloressigester hinzugefügt. Nachdem man bis zum Sieden des Benzols erhitzt hat, stellt man die Flamme ab und fügt durch den Rückflußkühler 0,2 gr $HgBr_2$ und 5 gr Chloressigester hinzu. Es tritt dann von selbst eine Reaktion zwischen den Komponenten ein, erkenntlich daran, daß die nicht siedende Mischung zu kochen beginnt und sich dabei trübt. Sollte ein zu starkes Sieden eintreten, so muß die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt werden. Bei richtigem Zusatz der Chloressigestermengen, die in Portionen von 5 bis höchstens 10 gr zugefügt werden sollten, ist eine Kühlung mit Eis nicht nötig.

Gegen Ende der Reaktion wird der Kolbeninhalt grünlich und zähflüssig. Man muß dann mit kleiner Flamme kurze Zeit erwärmen, um den Umsatz des Chloressigesters möglichst vollständig zu machen. Das zähflüssige Kondensationsgemisch wird in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure oder Essigsäure gegossen und zersetzt. Die abgehobenen benzolischen Lösungen werden mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und durch Destillieren im Vakuum vom Benzol

befreit. Das Benzol geht bei 75 mm Druck zwischen 30° und 50° über. Der Rückstand, welcher den Oxyester darstellt, wird im Vakuum destilliert.

Die Ausbeuten an rohem Oxyester betragen:

a) angewandt 100 gr Chloressigester, zersetzt mit H_2SO_4, erhalten 102 gr Oxyester, entsprechen 78,1% Ausbeute,

b) angewandt 100 gr Chloressigester, zersetzt mit HCl, erhalten 105 gr Oxyester, entsprechen 80,4% Ausbeute,

c) angewandt 200 gr Chloressigester, zersetzt mit CH_3COOH, erhalten 220 gr Oxyester, entsprechen 84,22% Ausbeute.

Von dem Versuch c) werden folgende Destillationen im Vakuum erhalten:

Bei 30 mm Druck destilliert:

Fraktion 1: Sdp. 50—110° 145 gr Fraktion 2: Sdp. 110—160° 40 gr
Rückstand 35 gr

Die beiden Fraktionen unter 25 mm Druck weiter zerlegt:

Fraktion 1a: Sdp. 40—70° 30 gr Fraktion 2a: Sdp. 90—110° 22 gr
Fraktion 1b: Sdp. 70—100° 110 gr Fraktion 2b: Sdp. 130—160° 8 gr

Die Fraktion 1a siedet unter gewöhnlichem Druck zwischen 130° und 170°. Unter 35 mm Druck lassen sich zwei Fraktionen abscheiden.

Sdp. 30—45° Sdp. 60—80°

Die erste Fraktion siedet unter gewöhnlichem Druck bei 135°—144° und enthält nicht veränderten Chloressigester. Ihre Menge ist gering. Die zweite Fraktion siedet unter gewöhnlichem Druck bei 166°—172° und entfärbt $KMnO_4$. Sie enthält den aus dem Oxyester entstehenden Ungesättigten Ester. Diese Fraktion macht die Hauptmenge aus.

Die Fraktionen 1b und 2a sieden unter gewöhnlichem Druck bei 185° bis 200°. Sie reagieren ebenfalls mit $KMnO_4$ und enthalten noch etwas Ungesättigten Ester, wie die Analyse zeigt.

Substanz: 0,1327 gr CO_2: 0,2948 gr H_2O: 0,1202 gr
gefunden : 60,59% C, 10,13% H
berechnet (auf Oxyester) $C_8H_{16}O_3$: 60% C, 10% H
ber. (auf Ungesättigten Ester) $C_8H_{14}O_2$: 67,6% C, 9,8% H

Der Oxyester, der auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar ist, bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Stehen an der Luft verändert er sich unter Braunfärbung. Bei der Reinigung durch Destillation hinterbleibt ein großer Rückstand, wodurch ein ziemlich beträchtlicher Materialverlust eintritt.

Die Fraktion 2b enthält höhere Kondensationsprodukte.

5) Kondensation von Bromessigester und Keton.

a) Kondensation mit Magnesium.

20 gr Bromessigester werden mit 10 gr Keton in 50 gr Benzol vermischt und mit 3 gr Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht. Nach dem Eintreten der Reaktion braucht nicht mehr erhitzt zu werden, da die Kondensation sich von selbst vollzieht. Sollte die Reaktion zu heftig werden, dann kühlt man den Kolben durch Eintauchen in Eiswasser. Gegen Ende der Reaktion, welches daran zu erkennen ist, daß die Flüssigkeit nur noch schwach siedet, erwärmt man eine halbe Stunde mit kleiner Flamme und gießt dann das Reaktionsprodukt in Wasser. Die abgeschiedene Mg-verbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die benzolische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nachdem die benzolische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen ist, wird sie mit $CaCl_2$ getrocknet, und dann wird das Benzol abgedampft.

Das erhaltene Öl (10 gr) wird mit 8 gr Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht und dann unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 7 gr eines Öles, welches unter gewöhnlichem Druck destilliert zwischen 160° und 200° übergeht und mit $KMnO_4$ reagiert. Es wird also ein Gemisch aus Oxyester und Ungesättigtem Ester erhalten.

b) Kondensation mit Zink.

Die Kondensation mit Magnesium wird mit Zink wiederholt. Sie liefert ein Öl, welches zwischen 170° und 190° übergeht.

Beim nächsten Versuch werden Bromessigester und Methyläthylketon in molekularen Mengen ohne Zusatz von Benzol kondensiert. Man erhält hier beim Aufarbeiten einen Ester, welcher zwischen 170° und 180° übergeht.

Schließlich wurde nach folgender Methode gearbeitet, bei welcher Keton in großem Überschuß angewandt wird. 80 gr Bromessigester werden mit 140 gr Keton (benötigt nur 35 gr) gemischt und durch 32 gr Zink, welches in kleinen Mengen durch den Kühler zugefügt wird, mit einander kondensiert. Bei zu starker Reaktion ist auch hier Eiskühlung notwendig. Das Kondensationsprodukt

wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nachdem die ätherischen Lösungen durch Soda gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet sind, wird das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Die Ausbeuten zeigt die folgende Tabelle.

Lösungsmittel	Metall	angewandte Menge Bromessigester in gr	erhaltene Menge Oxyester in gr	erhaltene Menge Oxyester in %
Benzol	Mg	20	10	52,2
Benzol	Zn	20	13	67,8
kein	Zn	20	12	62,6
Keton im Überschuß (100%)	Zn	40	30	78,3
(200%)	Zn	40	28	73,1
(400%)	Zn	80	59	77

Die Ausbeute von 30 gr Kondensationsprodukt ist fraktioniert destilliert worden.

Fraktion 1: Sdp. 70—165° 3 gr Fraktion 2: Sdp. 170—185° 8 gr
Fraktion 3: Sdp. 190—200° 10 gr Rückstand 9 gr

Fraktion 1 enthält nicht veränderten Bromessigester. Fraktion 2 und 3 reagieren mit $KMnO_4$, enthalten also ungesättigte Bestandteile.

Die Fraktion 2 enthält β - Äthylcrotonsäure-ester neben dem isomeren Ester. Die Fraktion läßt sich in drei Teile zerlegen.

a) Sdp. 167—171° b) Sdp. 174—178° c) Sdp. 184—190°

Der Teil b) enthält den β - Äthylcrotonsäure-ester, der nach Fichter bei 176° sieden soll. Die Analyse zeigt:

0,1225 gr Substanz 0,3023 gr CO_2 0,1103 gr H_2O
gefunden : 67,3% C 10,08% H
$C_8H_{14}O_2$(142): berechnet : 67,6% C 9,8% H.

Die Fraktion 3 geht in der Hauptmenge zwichen 192° und 196° über. Der Vorlauf (Sdp. 185 — 192°) ist wie der Nachlauf (Sdp. 196 — 200°) gering. Bei der Destillation wird die Bildung von Wassertröpfchen beobachtet. Der Oxyester ist also nicht unzersetzt destillierbar. Die Analyse zeigt:

0,1065 gr Substanz 0,2378 gr CO_2 0,0981 gr H_2O
gefunden 60,89% C und 10,31% H
$C_8H_{16}O_3$(160): berechnet 60% C 10% H.

6) Reduktion des Glycidsäure-esters.

a) Eisessig – Jodkali als Reduktionsmittel.

2,5 gr ($^3/_{200}$ mol) Glycidester werden mit 2 gr ($^6/_{200}$ mol) Eisessig gemischt und dann 6 gr festes Jodkali (etwas mehr als $^6/_{200}$ mol) hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich durch ausgeschiedenes Jod rotbraun und wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem etwas Wasser zugefügt ist, wird mit Äther ausgezogen. Die rotbraune Ätherlösung wird mit Natriumbisulfit, Schwefeliger Säure und Natriumthiosulfat mehrmals geschüttelt, ohne vollständig entfärbt zu werden. Nachdem der Äther noch mit Soda gewaschen ist, wird er mit Pottasche getrocknet. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene rotbraune Öl war in seiner Menge zu gering, um eine Destillation damit ausführen zu können. Deshalb wurden in derselben Weise noch einmal 7,5 gr Glycidester verarbeitet.

Das nach dem zweiten Versuch erhaltene rotbraune Öl erweist sich bei der qualitativen Prüfung als stark halogenhaltig. Beim Destillieren siedet es erst oberhalb 200°, wobei Zersetzungen eintreten. Es treten blaue Dämpte durch Jodabscheidung auf. Bei der Reduktion mit Eisessig - Jodkali wird also nur Jodwasserstoff angelagert.

b) Jodwasserstoff als Reduktionsmittel.

6 gr Glycidester werden in Äther gelöst und 10 gr konzentrierte Jodwasserstoffsäure[25]) hinzugefügt, wobei der Äther sofort zu sieden beginnt. Nachdem das Sieden des Äthers vorüber ist, erwärmt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, und schüttelt dann die tiefbraune Lösung mehrfach mit Thiosulfat, wodurch sie vollständig entfärbt wird. Die Ätherlösung wird mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes Öl, welches sich als stark halogenhaltig erweist. Da in dem Öl noch Jod vermutet wurde, so wurde es in Äther aufgenommen und nochmals mit Thiosulfat geschüttelt, wobei aber keine Entfärbung eintrat. Das wieder isolierte Öl ging beim Destillieren oberhalb 200° über, wobei wiederum das Auftreten blauer Dämpfe beobachtet wird.

Bei einem zweiten Versuch wird gasförmiger Jodwasserstoff angewandt, der dadurch hergestellt wurde, das konzentrierte Jodwasserstoffsäure auf P_2O_5 tropft. Der sich entwickelnde Jodwasserstoff wird in eine ätherische Lösung des Glycidesters eingeleitet. Die Aufarbeitung der rotbraunen Ätherlösung geschieht wie in dem vorhergehenden Versuch. Das erhaltene Öl zeigt dieselben Eigenschaften wie die vorhin beschriebenen Öle.

[25]) 2 Mol HI auf 1 Mol Glycidester verwandt.

7) Wasserabspaltung aus dem Oxyester.

a) mit Essigsäureanhydrid.

10 gr Oxyester werden mit 10 gr Essigsäureanhydrid (benötigt nur 6,4 gr) eine Stunde erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wird das Öl fraktioniert destilliert.

Fraktion 1: Sdp. 190—200° 4 gr Fraktion 2: Sdp. 205 – 212° 2 gr

Rückstand 1 gr

Es tritt also keine Wasserabspaltung ein. Die erste Fraktion läßt sich bei einer zweiten Destillation in einen niedriger siedenden Anteil (Sdp. 180—190°) und einen höher siedenden Anteil (Sdp. 190—200°) zerlegen.

Erhitzt man 2 Stunden, so erhält man folgende Fraktionen

1. Sdp.: 170—180° 1 gr 2. Sdp.: 185—200° 3 gr

3. Sdp.: 202—211° 2,5 gr

Die Bildung niedrig siedender Bestandteile zeigt, daß in geringem Maße eine Wasserabspaltung eingetreten ist. Wird der Oxyester 4 Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so tritt eine noch etwas größere Wasserabspaltung ein. Man erhält 2 gr einer Fraktion vom Sdp. 170—180°. Daneben ist aber auch die hochsiedene Fraktion (Sdp. 205—213°) vermehrt, von der 4 gr erhalten werden.

Essigsäureanhydrid allein ist also kein gutes wasserabspaltendes Mittel. Setzt man Natriumacetat neben dem Anhydrid bei der Wasserabspaltung hinzu, so ist das Ergebnis dasselbe. Auch hier werden je nach der Dauer des Erhitzens Produkte erhalten, welche zwischen 190° und 210° siedeten. Setzt man dem Anhydrid ein Drittel seines Gewichtes an Chlorzink zu, so werden nur niedrig siedende Körper erhalten. Die Zeitdauer des Erhitzens wird zwischen $1^1/_2$ Stunden und 3 Stunden gehalten. Die erhaltenen Ester sieden alle zwischen 166° und 170°. Aus 40 gr Oxyester, welche mit 30 gr Anhydrid und 10 gr $ZnCl_2$ $1^1/_2$ Stunden erhitzt wurden, erhält man 26 gr Ungesättigten Ester, was einer Ausbeute von 70% entspricht.

b) mit Acetylchlorid.

10 gr Oxyester werden mit 10 gr Acetylchlorid (benötigt 4,9 gr) 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das Reaktionsprodukt mit Wasser und Soda zersetzt ist, wird es mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten ein Öl, welches sich beim Destillieren unter Abscheidung von Dämpfen zersetzt. Die Dämpfe bestanden aus Salzsäure, da sie beim Einleiten in $AgNO_3$

einen Niederschlag ergaben. Da angenommen wurde, daß die Salzsäure eine Verunreinigung sei, so wurde das Öl nochmals mit Soda gewaschen, wobei keine Kohlensäureentwicklung eintrat. Das so behandelte Öl spaltete beim Destillieren wieder HCl ab und erwies sich auch als halogenhaltig. Offenbar tritt beim Behandeln des Oxyesters mit Acetylchlorid ein teilweiser Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor ein.

Erhitzt man die erhaltenen Produkte 2 Stunden mit Chinolin, so resultieren Ester, welche halogenfrei und ungesättigt sind. Der Siedepunkt der erhaltenen Ester liegt bei 168—175°. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht in der Weise, daß man das Chinolin durch Essigsäure entfernt, dann das Reaktionsprodukt mit Äther auszieht und den Äther mit Soda wäscht.

Der Versuch mit Acetylchlorid wurde nicht weiter verfolgt.

c) mit Kaliumbisulfat.

10 gr Oxyester werden mit 20 gr $KHSO_4$ $1^1/_2$ Stunden im Ölbad bei 170° erhitzt. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes wird abgegossen und der feste Rückstand von K_2SO_4 mit H_2O versetzt und mit Äther ausgezogen. Der erhaltene Ester siedet bei 168—172°.

d) mit Phosphorpentoxyd.

10 gr Oxyester werden mit 5 gr P_2O_5 in 100 ccm trockenem Benzol zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das unveränderte Phosphorpentoxyd durch vorsichtige Zugabe von Wasser in Lösung gebracht ist, wird die benzolische Lösung abgehoben. Die abgeschiedene Phosphorsäurelösung wird noch mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel erhält man einen ungesättigten Ester vom Sdp. 166—172°.

Auch mit $KHSO_4$ und P_2O_5 tritt also eine Wasserabspaltung ein. Als bestes Mittel erweist sich aber Essigsäureanhydrid—Chlorzink.

e) mit β-Naphthalinsulfonsäure.

18 gr Oxyester werden mit 0,5 gr (etwa 2% von einem Mol) frisch hergestellter Naphthalinsulfonsäure eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Soda gewaschen, bis die wässerige Lösung neutral oder schwach sauer reagiert. Der Ester wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und der wiedergewonnene Ester im Vakuum destilliert. Er siedet unter 10 mm Druck bei 57—61° mit geringem Vorlauf und etwas Nachlauf vom $Sdp._{10}$: 64—67°. Der Nachlauf besteht aus unverändertem Oxyester. Erhalten werden 12 gr an Ungesättigtem Ester, entsprechend einer Ausbeute von 75%.

Ein Versuch, welcher mit 3% Sulfosäure wiederholt wird, ergibt dasselbe Resultat. Der Ungesättigte Ester siedet unter gewöhnlichem Druck bei 166—168°.

Bei den späteren Versuchen wurde dieselbe Sulfosäure verwandt. Die Ausbeuten an Ungesättigtem Ester sinken, je älter die Sulfosäure ist. So ergaben 72 gr Oxyester mit 2% Sulfosäure 2 Stunden erhitzt nur 40 gr Ungesättigten Ester (= 62,6% Ausbeute) vom Sdp.$_{20}$: 50—80°. 20 gr des angewandten Esters wurden als Fraktion vom Sdp.$_{20}$: 80—100° zurückerhalten. Als diese nochmals mit 2% Sulfosäure erhitzt wurden, ging wieder nur ein Teil zwischen 50° und 80° über. Der ungesättigte Teil (Sdp.$_{20}$: 50—80°) siedete unter gewöhnlichem Druck bei 160—180°. Auch er wurde nochmals mit Sulfosäure erhitzt und zeigte dann den Siedepunkt 166—170°.

Dasselbe Ergebnis zeigt ein Versuch, welcher mit 90 gr Oxyester durchgeführt wurde. Angewandt wurden 5% Sulfosäure, erhalten 45 gr Ester vom Sdp. 170—200° (= 56,3% Ausbeute). Dieser Ester wird noch mehrfach mit 2—3% Sulfosäure erhitzt, wobei schließlich 25 gr ungesättigter Ester vom Sdp. 170—172° erhalten werden.

Der Rückstand dieses Versuches wurde unter 22 mm Druck destilliert, wobei er zwischen 100° und 150° zu einem Teil überging. Der andere Teil ließ sich oberhalb dieser Temperatur nicht mehr destillieren, da Zersetzungen eintraten. Die zwischen 100° und 150° übergegangenen Anteile verändern sich beim mehrfachen Destillieren, indem sie gespalten werden. Man erhält unter 22 mm Druck Fraktionen vom Sdp. 70—80°, die ungesättigten Ester enthalten, denn sie sieden unter gewöhnlichem Druck bei 168—175°. Weitere Fraktionen, welche mit $KMnO_4$ ebenfalls reagieren, gehen bei 80—100° über. Sie enthalten Oxyester, da sie beim Behandeln mit $KHSO_4$ ungesättigten Ester vom Sdp. 168—171° ergeben.

Beim Verseifen der hochsiedenden Anteile mit alkoholischer Kalilauge erhält man Säuren, welche bei 230—250° sieden. Auch hier werden beim mehrfachen Destillieren Zersetzungserscheinungen beobachtet. Zu einer Untersuchung war jedoch die vorhandene Menge nicht ausreichend.

8) Ozonisation des Ungesättigten Esters.

2 gr ungesättigter Ester werden in 40 ccm trockenem Chloroform gelöst. Nachdem in die eisgekühlte Lösung 5 Stunden hindurch Ozon eingeleitet ist, wird diese mit Natriumbisulfit geschüttelt, um die Spaltungsstücke in Form ihrer Bisulfitverbindungen abzuscheiden. Der abgeschiedene Niederschlag wird mit Soda zersetzt, ergibt aber nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers nur sehr wenige Tropfen Öl.

Das von der Bisulfitlauge getrennte Chloroform wird verdampft. Es hinterbleibt eine geringe Menge Öl, welche Fehlingsche Lösung nicht reduziert, auch kein Semikarbazon beim Behandeln mit Semikarbazid liefert. Der Siedepunkt, der infolge der geringen Menge nur sehr ungenau zu bestimmen war, lag bei 160°. Es war demnach Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Als 8 Stunden ozonisiert war, wurden sowohl aus der abgeschiedenen Bisulfitverbindung als auch aus dem Chloroform Öle erhalten, welche auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkten.

Bei 10-stündiger Ozonisation erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein dickflüssiges Öl, welches das Ozonid darstellt. Es zersetzt sich leicht beim Zusatz von Wasser. Die erhaltene wässerige Lösung reagiert stark sauer und reduziert Fehlingsche Lösung. Sie wird zur Verseifung des Glyoxylsäure-esters 2 Stunden mit 10%-iger Natronlauge gekocht, eingedampft auf ein kleines Volumen, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium gefällt. Man erhält 0.2370 gr Calcium-oxalat, welche beim Glühen 0.1048 gr CaO (verlangt 0.1037 gr) hinterlassen. Die gefundene Menge Calciumoxalat entspricht einer Glyoxylsäure-ester-Menge von 0.2 gr. Bei der Wiederholung wurde die Chloroformlösung mit Wasser gekocht; die wässerige Lösung wieder so wie oben bearbeitet. Das Chloroform wird abdestilliert, wobei ein Öl als Rückstand verbleibt, welches sich zerlegen läßt:

1. in eine Fraktion Sdp. 125—140°, die Glyoxylsäure-ester (Sdp. 130°) enthält, da sie Fehlingsche Lösung sofort reduziert, erhalten 0,25 gr.
2. in eine Fraktion vom Sdp. 160—180°, die unverändertes Ausgangsmaterial ist, erhalten 0.5 gr.

Die zersetzte Ozonidlösung wird zu einem Teil mit Semikarbazid und Natriumacetat gekocht. Nach mehrtägigem Stehen bildet sich eine kleine Menge Semikarbazon, welches bei 230° schmilzt und das Semikarbazon des Glyoxylsäure-esters ist.

Beim Kochen der zersetzten Ozonidlösung mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht eine gelbe Fällung. Nach dem Abpressen auf Ton wird der Niederschlag mit Alkohol gekocht. Er geht dabei in Lösung und scheidet sich nach dem Erkalten und Verdunsten in Form goldgelber Blättchen vom Smp. 166—170° (unter Zersetzung) ab. In ihm liegt wahrscheinlich das Phenylhydrazid des Glyoxylsäure-phenylhydrazons vor, welches allein noch in der Gruppe der Phenylhydrazone, Phenylhydrazide und Phenylhydrazid-phenylhydrazone der möglichen Spaltungsprodukte unbekannt ist. Zum Vergleich mögen die Schmelzpunkte dieser Verbindungen folgen:

a) Phenylhydrazone:

des Methyläthylketon	flüssig
des Acetaldehyd	Smp. 63—65°
des Glyoxylsäure-ester	Smp. 129°
des Acetessigester	Smp. 50°
Acetessigsäurephenylhydrazid	Smp. 152—153°

b) Phenylhydrazide:

der Essigsäure	Smp. 128—130°
des Oxalsäure-monoäthylester	Smp. 119°
Oxalsäure-bisphenylhydrazid	Smp. 277—278°

9) Verseifung der Ester.

a) Verseifung des Oxyesters.

10 gr Oxyester werden zu einer Auflösung von 10 gr KOH (benötigt nur 3,5 gr) in 30 ccm Alkohol gegeben und umgeschüttelt, wobei Erwärmung eintritt. Nachdem man das Gemisch noch vier Tage sich selbst überlassen hat, wird die alkoholische Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Kaliumkarbonat abgetrennt, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung von nicht verändertem Oxyester mit Äther ausgezogen. Man erhält 1 gr Oxyester nach dem Verdunsten des Äthers zurück. Die nach der Entfernung des Oxyesters zurückgebliebene alkoholisch — wässerige, alkalisch reagierende Flüssigkeit wird mit verdünnter HCl angesäuert. Die abgeschiedenen Öltropfen werden mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Erhalten werden 4 gr Oxysäure (= 48,4% Ausbeute), welche bei 215° unter Wasserabspaltung sieden. Destilliert man die Oxysäure mehrmals, so erhält man eine ungesättigte Säure vom Sdp. 200—206°.

Analyse: $C_6H_{12}O_3$ (132)

Substanz: 0,1673 gr CO_2: 0,3325 gr H_2O: 0,1401 gr.

berechnet: 54,55% C und 9,1% H

gefunden: 54,2% C und 9,37% H.

Nimmt man die Verseifung in der Wärme vor, so ist die Ausbeute an Oxysäure etwas geringer. Man erhält bei zweistündigem Erhitzen von 10 gr Oxyester mit einer 20%igen Kaliumhydroxydlösung, welcher 20 ccm absoluter Alkohol zugesetzt war, 3 gr Oxysäure (= 36,3%).

Erhitzt man 3 gr Oxysäure mit 3 gr Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade, so wird Wasser abgespalten und man erhält geringe Mengen einer ungesättigten Säure vom Sdp. 204—208°.

b) Verseifung des Ungesättigten Esters.

10 gr Ungesättigter Ester werden zu einer Auflösung von 10 gr KOH (benötigt nur 3,8 gr) in 30 ccm Alkohol gegeben und geschüttelt. Das Gemisch, welches sich zu Anfang bei dem Umschütteln erwärmt hatte, wird 4 Tage sich selbst überlassen und dann in derselben Weise aufgearbeitet wie der verseifte Oxyester. Man erhält an unverseiftem Ester 0,5 gr zurück und gewinnt 5 gr Ungesättigte Säure (= 62,5% Ausbeute), welche konstant zwischen 202° und 205° siedet, Permanganat entfärbt und durch Abkühlung in Eis — Kochsalzmischung nicht fest zu erhalten war. Die Analyse zeigt, daß Ungesättigte Säure vorliegt.

Analyse: $C_6H_{10}O_2$ (114)

Substanz: 0,1866 gr	CO_2: 0,4306 gr		H_2O: 0,1434 gr
berechnet:	63,16% C	und	8,77% H
gefunden:	62,93% C	und	8,6% H

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden aus 12 gr ungesättigtem Ester 7,5 gr ungesättigte Säure erhalten, was einer Ausbeute von 78,9% entspricht.

Verseift man den ungesättigten Ester in der Wärme, so erhält man aus 10 gr Ester nur 3,5 gr ungesättigte Säure, entsprechend 43,75% Ausbeute. Die Ausbeute sinkt, da eine Rückwärtsspaltung des Esters in Methyläthylketon eintritt. Dieses wurde in ziemlicher Menge gefunden, als 10 gr Ester mit einer Auflösung von 12 gr KOH in 100 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol mehrere Stunden hindurch gekocht wurden. Beim Ausziehen der verseiften Lösung mit Äther erhält man nach dem Verdunsten des Äthers eine stark nach Methyläthylketon riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim vorsichtigen Destillieren eine Fraktion vom Sdp. 80 — 83° abscheiden läßt, die das Keton enthält.

10) Toluidid der Ungesättigten Säure.

5 gr der erhaltenen ungesättigten Säure werden mit 4,7 gr p = Toluidin 1 Stunde im Paraffinbad auf 215° erhitzt, wobei Wasserabspaltung bemerkt wird. Das erhaltene rotbraune, zähflüssige Öl wird mit verdünnter Essigsäure verrührt und dann mit Äther ausgezogen. Die zurückgebliebene essigsaure Lösung gibt beim Neutralisieren mit Soda nicht umgesetztes Toluidin zurück.

Der Äther wird abgedunstet und das erhaltene Öl im Vakuum destilliert. Bei 200 mm Druck geht bei 140—160° ein gelbgefärbtes Öl über, welches unter gewöhnlichem Druck bei 280—290° siedet. Der im Kolben gebliebene Rückstand wird in eine Kristallisierschale

gegossen und erstarrt nach einiger Zeit. Die erhaltenen weißen Blättchen werden durch Abpressen auf Ton von dem anhaftenden Öl befreit und schmelzen bei 76°. Durch Umkristallisieren aus Benzol — Petroläther erhält man Blättchen vom Schmelzpunkt 84°, in denen das Toluidid der β, γ - ungesättigten Säure vorliegt. Erhalten 1,2 gr Toluidid.

Die Tonplatte wird zerkleinert und mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man 2,7 gr gelbgefärbtes Öl, welche bei 280—290° sieden. Durch Abkühlen war es nicht fest zu erhalten. Die Analyse zeigt, daß ein nicht ganz reines Toluidid vorliegt, welches das Toluidid der α, β - ungesättigten Säure ist.

Analyse: $C_{13}H_{17}ON$ (203)

Substanz: 9,707 mgr Stickstoff: 0,627 ccm

$t = 22°$ $b = 766$ mm Druck

berechnet: 6,9% N.

gefunden: 7,5% N.

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. Stoermer der besondere Dank ausgesprochen für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, und für die Anregungen, die ich mit der Überlassung des vorliegenden Themas durch ihn erhalten habe.

Lebenslauf.

Am 4. Januar 1901 wurde ich als Sohn des Kaufmanns V. Gienus zu Kirch - Jesar bei Hagenow geboren. Nachdem ich mehrere Bürgerschulen besucht hatte, kam ich Ostern 1914 auf das Realgymnasium zu Rostock, welches ich Michaelis 1920 nach bestandenem Abiturientenexamen verließ. Seit dem Wintersemester 1920 habe ich an der Universität Rostock Chemie studiert. Im März 1923 habe ich das erste Verbandsexamen bei Herrn Prof. Dr. Walden und im Juli 1924 das zweite Verbandsexamen bei Herrn Prof. Dr. Stoermer bestanden. Im Wintersemester 1924 habe ich die Bearbeitung des vorliegenden Themas übernommen. Zum Schlusse des Sommersemesters 1927 habe ich die Universität verlassen und eine Stellung als Chemiker in dem organotherapeutischen Institut von Prof. Dr. v. Poehl & Söhne zu Berlin angetreten.

Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Mecklenburg-Schwerin, bin lutherischer Konfession.

Rostock, Januar 1928.

Hermann Gienus.